

© EPODOC / EPO

PN - JP60078683 A 19850504
 TI - INSOLUBILIZING AND IMMOBILIZING TREATMENT OF MERCURY PRODUCED FROM FLUORESCENT LAMP WASTE
 EC - B03B9/06D1
 FI - B09B3/00&301S
 PA - SANGIYOU KOGAI BOUSHI KIYOUKA; ONODA CEMENT CO LTD
 IN - KITSUGI KIYOUICHI; SATOU KENKICHI
 AP - JP19830184558 19831004
 PR - JP19830184558 19831004
 DT - *

© WPI / DERWENT

AN - 1985-144012 [24]
 TI - Disposal of scrap fluorescent lamps contg. mercury - involves adding sulphur, crushing, and mixing and cement and water
 AB - J60078683 Sulphur in an amt. of 0.1-5 pts. based on 100 pts. wt. of scrap is added to the waste fluorescent lamps, and the mixt. is crushed to particle size of 5 mm or less. The crushed body is kneaded into a caked state while mixing it with cement and then water.
 - USE/ADVANTAGE - Waste fluorescent lamps cause environmental pollution, since a large amt. of Hg is incorporated. The Hg part is now converted into an insoluble cake state. By mixing the waste matter with S, the Hg part is stabilised as an insoluble Hg₂S or HgS. The sulphide is fixed in the caked body by kneading the mixt. with cement, and exudation of Hg is inhibited.(0/0)
 IW - DISPOSABLE SCRAP FLUORESCENT LAMP CONTAIN MERCURY ADD SULPHUR CRUSH MIX CEMENT WATER
 AW - MERCURY
 PN - JP60078683 A 19850504 DW198524 004pp
 - JP3005236B B 19910125 DW199108 000pp
 IC - B09B3/00
 PA - (ONOD) ONODA CEMENT CO LTD

© PAJ / JPO

PN - JP60078683 A 19850504
 TI - INSOLUBILIZING AND IMMOBILIZING TREATMENT OF MERCURY PRODUCED FROM FLUORESCENT LAMP WASTE
 AB - PURPOSE: To make mercury in fluorescent lamp waste harmless, by crushing fluorescent lamp waste, to which a specific amount of sulfur has been added, to form a powder with a particle size of 5mm. or less, and successively adding cement and water before kneading.
 - CONSTITUTION: 0.1-5pts.wt. of sulfur is added to 100pts.wt. of fluorescent lamp waste which is, then crushed to obtain a powder with a particle size of 5mm. or less. Cement such as Portland cement is added to this powder and a proper amount of water is further added thereto while the resulting mixture is kneaded. By this method, a rigid solidified substance can be obtained and the elution amount of mercury is suppressed to a reference value of 0.005mg/l or less to make it possible to solidify mercury. In this case, the amount of cement to be added is sufficient in a range of 5-30pts.wt. to the aforementioned waste matter.
 I - B09B3/00
 PA - SANGIYOU KOGAI BOUSHI KIYOUKA; others: 01
 IN - KITSUGI KIYOUICHI; others: 01
 ABD - 19850829
 ABV - 009211
 GR - C300
 AP - JP19830184558 19831004
 PD - 1985-05-04

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-78683

⑬ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月4日

B 09 B 3/00

2111-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 蛍光灯廃棄物からの水銀の不溶化固化処理方法

⑯ 特 願 昭58-184558

⑰ 出 願 昭58(1983)10月4日

⑱ 発 明 者 木 次 恭 一 横浜市港南区日野町5670-46

⑲ 発 明 者 佐 藤 堅 吉 千葉市浪花町958-1

⑳ 出 願 人 社団法人産業公害防止 東京都港区虎ノ門1丁目21番8号

協会

㉑ 出 願 人 小野田セメント株式会社 小野田市大字小野田6276番地

社

㉒ 代 理 人 弁理士 光石 士郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光灯廃棄物からの水銀の不溶化固化処理方法

2. 特許請求の範囲

蛍光灯廃棄物に対し、硫黄を該廃棄物100重量部に対し0.1～5重量部添加し、これを粉碎して粒度5mm以下の粉粒体とし、この粉粒体にセメントを添加混合し、更に水を加えて混練し固化せしめることを特徴とする蛍光灯廃棄物からの水銀の不溶化固化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は蛍光灯廃棄物を固化し、これに多量に含まれる水銀を無害化する方法に関する。

近年蛍光灯は年間1億数千万本の割合で廃棄処分されているが、これに伴う水銀廃棄量も年間10～13tと膨大な量に達している。この水銀の大部分が溶解度の大きい酸化第二水銀(HgO 、溶解度 $5.2\text{mg}/100\text{ml}$ 水、 25°C)の形態であり、このまま廃棄すれば著しい環境汚染を生

ずる虞れがある。ところで、一般に蛍光灯はガラス管内に平均して30mgの無機水銀(Hg)が封入されているが、廃蛍光灯では通常ガラス管内に Hg 蒸気として存在するのはごく一部であり、大部分はガラス管壁に塗布された蛍光体に付着し、またはこれと化合して存在する。また一部は、蛍光灯の陰極に被覆されたアルカリ土金属酸化物が蒸散後、放電空間中で分解し、金属と遊離した酸素が HgO の形で水銀を固定して管壁に付着する。また、その水銀のガラス管内での分布を見れば、蛍光灯廃棄物について、管端部より、それぞれ10cmの部分管端部とし、この部分を除いたガラス管の部分中央部とした場合、中央部に全水銀量の80.8%が付着している。蛍光灯ガラスに付着した水銀のうち、 HgO の水溶出量は平均 $50\text{mg}/\ell$ (25°C)と著しく大きく、一般に蛍光灯廃棄物からの Hg 溶出量は $0.2\sim 1.0\text{mg}/\ell$ である。これは総理府令の定める埋立処分に関する Hg 溶出量の限度基準 $0.005\text{mg}/\ell$ に比べて極めて多く、そのため、蛍光灯廃

薬物は処理困難物とされている。

従来、有害産業廃棄物の安定化固化処理方法として、普通ポルトランドセメント高炉セメント、早強セメント等のポルトランド系セメントの添加によるセメント固化方法が実施されるが、蛍光灯廃棄物の場合には、その破砕片について上記のいずれのセメント固化処理を行つても溶出量は $0.01\text{mg}/\ell$ 以上で不適当である。また、水銀を水に不溶性の硫化物 Hg_2S 、 HgS 、として化学的に安定化する処理方法が提案されており、この場合には硫化剤として、 Na_2S 等の硫化物を添加混合することが行われるが、 Na_2S についてその添加量を廃棄物に対し、硫酸単体 S として5重量部以下では、 Hg の溶出量は $0.4\text{mg}/\ell$ 以上であつて不十分である。この化学的硫化処理を施した蛍光灯廃棄物に対し、さらにポルトランド系セメントを添加し、混合する場合もその固化体からの Hg 溶出量は、 $0.005\text{mg}/\ell$ 以上となることがあり、必ずしも安全とはいえない。従明は、蛍光灯廃棄物の水銀溶出量を総理府令

特開昭60-78683(2)

の定める埋立処分に係る判定基準濃度値 $0.005\text{mg}/\ell$ 以下とし、かつ埋立処分に適する固化強さ、10%以下を確保する処理方法を提供するものであり、その構成は、蛍光灯廃棄物に対し、硫酸を該廃棄物100重量部に対し0.1~5重量部添加し、これを粉砕して粒度 5mm 以下の粉粒体とし、この粉粒体にセメントを添加混合し、更に水を加えて混練し固化せしめることを特徴とする。

以下に本発明を実施例および比較例と共に詳細に説明する。本発明において、蛍光灯廃棄物に硫酸を添加する。硫酸の添加量は蛍光灯廃棄物100重量部に対し、0.1~5重量部とする。更に硫酸を添加した蛍光灯廃棄物は粉砕機等によつて粉砕し、その粒度をガラス部分について 5mm 篩全通程度にする。尚、蛍光灯の端部に装嵌されている口金等は篩分けの際、除去する。このようにして得られる原試料の粒度分布および原試料中の有害物質含有量および溶出量を表1および表2に示す。

表1 原試料の粒度分布(蛍光灯廃棄物破砕片)

粒度分布 網篩残分重量割合(%)						
5mm	2mm	840 μ	420 μ	250 μ	105 μ	
蛍光灯破砕片	43.7	83.0	94.3	96.9	98.9	99.4

表2 原試料の有害物質含有量および溶出量

含有量(mg/kg)						溶出量(mg/ℓ)					
全Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	CN	As	全Hg	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	CN	As
205	13	0.21	<0.05	2.2	2.1	0.23	<0.005	<0.05	<0.05	0.02	<0.01

上記処理に対し、口金部を除くガラス管部分に単に硫酸を添加して破砕したのみでは水銀の溶出量を $0.01\text{mg}/\ell$ 以下にすることはできない。蛍光灯ガラス破砕片に、硫酸を添加して粉砕すれば確かに Hg の溶出量は減少するが、この場合硫酸の添加量は、0.1重量部以下ではほとんど減少せず、また、5重量部以上では、その廃棄物からの Hg 溶出量の減少量の増加は期待できない。またこの処理物をセメントで固化する場合、強度が材令7日で10%を下廻る。さら

に粉砕後の粒度は 5mm 篩全通程度以下とすることが必要であり、これ以上の粗砕の状態では、 Hg の溶出量の減少を期待することができない。これらの関係を表-3に示す。

表-3 硫酸添加後粉砕物からの Hg の溶出量 mg/ℓ

廃棄物に対する硫酸添加量 %重量部	蛍光灯破砕片 原試料 粉砕前	粉 砕 物			
		A	B	C	D
0	0.23	0.32	0.28	0.36	0.29
0.05	0.18	0.16	0.23	0.18	0.19
0.07	0.22	0.14	0.18	0.20	0.11
0.1	0.24	0.16	0.17	0.09	0.05
0.3	0.28	0.14	0.15	0.05	0.04
0.5	0.23	0.13	0.11	0.06	0.04
1.0	0.24	0.13	0.06	0.04	0.03
2.0	0.18	0.12	0.06	0.04	0.04
3.0	0.23	0.12	0.07	0.03	0.03
4.0	0.21	0.11	0.04	0.03	0.02
5.0	0.20	0.11	0.04	0.03	0.01
6.0	0.19	0.10	0.04	0.04	0.01
7.0	0.24	0.12	0.05	0.03	0.02
8.0	0.23	0.09	0.03	0.03	0.01
10.0	0.21	0.12	0.05	0.03	0.03
20.0	0.25	0.13	0.04	0.03	0.01

但し粉砕物 A, B, C, D, は、それぞれ粉砕強度を変えたもので A, B, はその粒度が 5mm 残分を含むもので粗く、C, D, はいずれも 5mm 篩全通である。表-4 に原試料および硫黄を添加しない場合の粉砕試料の粒度分布を示す。

表-4 表-3 試験時の試料の粒度

試料 粒度	螢光灯破砕片 原 試 料	粉 砕 物 の 粒 度			
		A	B	C	D
5mm 残分%	43.7	20.3	5.0	0	0
420μ 残分%	96.9	68.8	52.1	38.5	20.5

この粉砕物にセメント、例えばポルトランド系セメントを添加し、さらに適量の水を加えて混練すれば、強固な固化体とすることができ、水銀の溶出量は濃度基準値の 0.005mg/l を下廻り、安定な固化体とすることができる。

この場合のセメントの添加量は、上記廃棄物に対し 5 ~ 30 重量部の範囲内で充分である。すなわち、5 重量部以下ではその固化強度が不充分であり、30 重量部以上では、材令 7 日強

度で不必要に高強度となり、不経済である。強度のバラツキを考慮しても、セメントの添加量は 5 重量部から 30 重量部の範囲内で、Hg 溶出量を 0.005mg/l 以下とし、材令 7 日一軸圧縮強度を 10% 以上とすることが可能である。

因に、このようにして、前処理を施した、螢光灯廃棄物について、セメントを加え、さらに適量の水を加えて、混練したものについて、材令 7 日の固化体の強度（一軸圧縮強度）および環境庁告示 13 号による Hg の溶出試験を実施した。この場合、硫黄の添加量が増加するに伴って、セメント固化強さは低下する傾向があるが、強度を型立て基準の 10% 以上とするためには、硫黄添加量は、5 重量部以下とする必要があり、またセメント添加量は 5 重量部以上とすればよい。この場合の注水量は、混練したモルタルからブリージングが生じない程度とし、この条件を満たすモルタルフロー値は 190mm であった。表-5 にセメント固化体からの Hg 溶出量、表-6 に固化強さを示す。

表-5 セメント固化体からの Hg の溶出量 (mg/l) (材令 7 日)

項目	原 試 料	粉 砕 物 に セ メ ン ト を 加 え 混 練 し た 固 化 体											
		A			B			C			D		
		セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g
硫黄 添加量%	0	0.031	0.014	0.019	0.015	0.018	0.012	0.012	0.012	0.009	0.010	0.007	0.007
	0.07	0.024	0.012	0.009	0.007	0.007	0.010	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004
	0.1	-	-	-	-	-	-	0.003	ND	0.001	ND	ND	ND
	0.3	-	-	-	-	-	-	0.001	ND	ND	ND	ND	ND
	0.5	-	-	-	-	-	-	ND	ND	0.001	ND	ND	ND
	1.0	0.019	0.011	0.008	0.006	0.006	0.004	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2.0	-	-	-	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3.0	-	-	-	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4.0	-	-	-	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	5.0	0.017	0.009	0.007	0.008	0.005	0.006	0.002	ND	ND	ND	ND	ND
	7.0	0.011	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	10.0	0.009	0.004	0.005	ND	0.005	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表-6 セメント固化体の材令 7 日、一軸圧縮強度 (%)

項目	原 試 料	粉 砕 物 に セ メ ン ト を 加 え 混 練 し た 固 化 体											
		A			B			C			D		
		セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g	セメント添加量 5g	セメント添加量 30g	セメント添加量 50g
硫黄 添加量%	0	110	1200	155	1350	160	1285	195	1402	205	1450	1450	1450
	0.07	-	-	-	-	-	-	175	1250	194	1400	1410	1410
	0.1	-	-	-	-	-	-	175	1248	189	1410	1410	1410
	0.3	-	-	-	-	-	-	138	852	158	908	908	908
	0.5	-	-	-	-	-	-	124	485	139	592	592	592
	1.0	89	258	92	274	95	294	103	332	123	325	325	325
	2.0	-	-	-	-	-	-	109	305	118	305	305	305
	3.0	-	-	-	-	-	-	102	315	115	305	305	305
	4.0	-	-	-	-	-	-	100	300	113	325	325	325
	5.0	75	245	86	268	90	288	95	289	108	300	300	300
	7.0	70	232	75	248	89	258	93	250	105	321	321	321
	10.0	74	225	80	239	86	243	94	228	100	286	286	286

以上のように本発明によれば固化された螢光灯廃棄物は埋立処分に適する10%以上の強度（一軸圧縮強度）を材令7日で確保し、しかもHgの水溶出量は基準濃度を0.005mg/l以下にすることができる。従つて螢光灯廃棄物中の水銀を實質的に無害化することができる。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

実施例1

使用済の螢光灯屑を破砕し、口金部分の金属を除去した螢光灯廃棄物約50kgを乾燥し、これに、硫黄粉末0.5kgを添加したのち、ボールミルに入れて40分間粉砕し粒度5mm以下の粉粒体にしたものについて水銀の溶出量を環境庁告示13号の方法によつて行つた処Hg溶出量は0.056mg/lと測定された。この処理物に対し普通ポルトランドセメントを、5kg添加して混合したのち、水を注加してホバートミキサで混練し、混練物からブリージングが生じない強度に混練した。この場合、モルタルのフロー値は、予備実験により190mmと設定した。このように

して調製した混練物を内径5cm高さ10cmの円筒型型枠に充填して1日室温で放置後脱型して相対湿度90%気温20℃の恒温恒湿箱中で保存し、材令7日の固化体について、一軸圧縮強さを測定した処17.1%であり、本供試体について、水銀の溶出量を環境庁告示13号によつて測定した処、水銀の溶出量は検出されなかつた。

実施例2

実施例1で使用したものと同じ螢光灯廃棄物50kgに対し、硫黄粉末2.5kgを添加したのち、ボールミルに入れて、40分間粉砕したものの水銀・溶出量は0.044mg/lと測定された。この処理物に対し、普通ポルトランドセメントを5kg添加し実施例1と同じ方法によつて固化したものの材令7日強度は23.0%であり、また水銀の溶出量は検出されなかつた（ND）。

比較例

実施例1で使用したものと同じ螢光灯廃棄物50kgに対し、Na₂Sを2.5kgを添加したのち、

よくかき混ぜたものについて水銀の溶出量を測定したところ、0.4mg/lであつた。これに普通ポルトランドセメント10kgを加え実施例1の方法によつて混練したものの材令7日の固化強度は、7.9%であり、Hgの溶出量は、0.003mg/lであつた。しかし、この固化体は不安定で、時間の経過とともに、固化体全面に微細な亀裂が生じ、この亀裂が発展してやがて、崩壊するに至つた。

特許出願人 社団法人 産業公害防止協会
小野田セメント株式会社
代理人 弁護士 光石士郎(他1名)